Применение нанокомпозитов на основе никеля и серебра, капсулированных в углерод, в качестве катализаторов топливных элементов

[1]Стихин А. С., [1]Матренин В. И., [1]Щипанов И. В., [1]Хозяшев С. И., [1]Шихов Е. Г., [2]Устинов В. В., [2]Уймин М. А., [2]Мысик А. А., [2]Ермаков А. Е.
[1]ФГУП Уральский электрохимический комбинат, г.Новоуральск
[2]Институт физики металлов УрО, Г. Екатеринбург

Одной из причин, сдерживающей продвижение водородных технологий к широкому применению, является достаточно высокое содержание металлов платиновой группы, применяемых в качестве катализаторов. По расчётам фирмы TIAX [1], которая по заказу Министерства энергетики США разрабатывает модель стоимости топливных элементов с протонообменной мембраной (ПОМТЭ) транспортного применения, коммерчески приемлемое содержание платины должно составлять 0,2 мг/см^2. Такая оценка проведена для плотности мощности 0,6 Вт/см^2 при использовании в качестве топлива чистого водорода, а стоимость платины принята 18 $/г. Из многочисленного количества разработчиков ПОМТЭ лишь фирма Siemens опубликовала [2] наиболее полные сведения по своей введённой в эксплуатацию БТЭ для подводной лодки проекта 212. Содержание платины в топливном элементе разработки этой фирмы составляет 8 мг/см^2.

Топливные элементы УЭХК, единственного в России разработчика ЭХГ на базе щелочных ТЭ со связанным (в пористой мембране) электролитом, содержат на сегодняшний день металлов платиновой группы 9 мг/см^2.

Поэтому одной из приоритетных задач снижения стоимости ЭХГ является уменьшение расхода драгоценных металлов и разработка бездрагметальных катализаторов. Так по оценке той же TIAX, чтобы добиться требуемых количеств платины, необходимо диспергирование её частиц до размера 3,5 нм. Поскольку температура спекания таких наноразмерных частиц на 1000—1200°С ниже температуры плавления компактного металла, то они будут спекаться в условиях работы ТЭ. Для предотвращения процесса спекания применяют носители, которые должны обладать достаточной электропроводностью и высокой коррозионной стойкостью. Для щелочных ТЭ в качестве материалов носителей могут рассматриваться, в том числе, никель, углерод.

УЭХК на протяжении всего периода разработки ЭХГ ведёт НИР по сокращению расхода драгоценных металлов. В результате исследований содержание платины и родия было снижено с 40 до 9 мг/см^2. Тем не менее, достигнутые количества не могут удовлетворять требованиям коммерческого применения. Проблему дальнейшего уменьшения количества драгоценных металлов можно решить путём применения бурно развивающихся в мире нанотехнологий. УЭХК, обладая исследовательским и экспериментальным оборудованием, в сотрудничестве с организациями, специализирующимися в области разработки наноматериалов, ставит задачу поэтапного снижения расхода драгоценных металлов: к 2013 году планируется снизить уровень содержания драгоценных металлов в ТЭ до 2 мг/см^2, к 2020 г. — до 0,2 мг/см^2. Достаточно большой срок разработки объясняется необходимостью проведения финансовоемких и длительных ресурсных испытаний опытных образцов катализаторов.

Примером плодотворного сотрудничества в указанном направлении можно привести работы выполняемые УЭХК и ИФМ УрО РАН. Первые образцы материалов, синтезированные ИФМ, были исследованы на УЭХК, а два из них прошли аттестацию в составе топливных элементов.

Углеродсодержащие нанокомпозиты на основе никеля были синтезированы методом газофазного синтеза. В методе газофазного синтеза испарение

и конденсация металла осуществлялась в среде инертного газа, содержащего бутан. Размер частиц контролировался с помощью давления инертного газа и скоростью его протекания вблизи зоны испарителя. Толщина углеродного покрытия определялась концентрацией углеводорода, вводимого в поток инертного газа.

Таким образом, удалось получить стабильные нанокомпозиты на основе никеля со средним размером частиц металла менее 5 нм с толщиной углеродного покрытия 2—3 нанометра. Результаты исследований приведены в таблице 1.

Из таблицы видно, что данный метод синтеза дисперсных материалов позволяет получать порошки на основе никеля с достаточно высокой (110—160 $м^2/г$) удельной поверхностью и размером кристаллита 30—40 Å. Путем изменения режимов синтеза можно варьировать (табл. строки 5, 6) размер частиц и удельную поверхность серебра.

Исследованные материалы как на основе серебра, так и никеля, обладают каталитической активностью в реакции электровосстановления кислорода в составе катода щелочного ТЭ. При этом особенно нужно отметить активность материала на основе никеля, который не применяется в качестве катализатора данной реакции.

В реакции электроокисления водорода в составе анода щелочного ТЭ материал на основе никеля также активен, в то время как материал на основе серебра не обладает каталитической активностью в данной реакции. В реакции электровосстановления водорода оба порошка проявили заметную активность.

Тем не менее, нужно признать, достигнутой активности исследуемых материалов явно недостаточно. В связи с этим материал на основе никеля, имея достаточно высокую удельную поверхность и проявляя заметную активность, может рассматриваться в качестве носителя катализатора с последующим активированием его металлами платиновой группы до их содержания 0,2 $мг/см^2$.

Таблица 1. Характеристики исследуемых материалов

№ п/п	Индекс образца	Состав, масс. %	Удельная поверхность (БЭТ), $м^2/г$	Размер кристаллитов, Å	Параметр решётки, Å
1	Ni-C-1 1160407	никель 79,7 углерод 17,8 кислород 2,5	150	никель — 33	никель — 3,548
2	Ni-C-2 1210507	никель 80,5 углерод 18,1 кислород 1,4	135	никель — 42	никель — 3,539
3	Ni-C-3 1180707	никель 88,6 углерод 9,5 кислород 1,8	108	никель — 43	никель — 3,549
4	Ni-C-4 1031207	никель 76,5 углерод 17,8 кислород 5,6	159	никель — 42	никель — 3,530
5	Ag-C-1 2141106	серебро 97,8 углерод 2,2 кислород-	2,73	серебро — 229	серебро — 4,082
6	Ag-C-2 1260607	серебро 95,7 углерод 3,0 кислород 1,3	20,7	серебро — 130	серебро — 4,089

Литература

1. TIAX LLC Cost Analyses of Fuel Cell Ctacks/Systems. DE-FC02-99EE50587. Hydrogen and Fuel Cells Merit Review Meeting, Berkley 19–22 May 2003.
2. K. Strasser «H_2/O_2-PEM-fuel cell module to air independent propulsion system in a submarine», Handbook of Fuel Cell — Fundamentals, Technology and Applications Vol.4: Fuel Cell Technology and Applications, pp. 1201–1214, 2003.